

27. 1. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/16213

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月26日

出願番号
Application Number: 特願 2002-376684
[ST. 10/C]: [JP 2002-376684]

出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

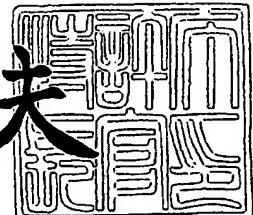
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

RECEIVED
12 FEB 2004
WIPO PCT

2003年12月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P155231
【提出日】 平成14年12月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 23/08

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
【氏名】 大井 伸夫

【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010238
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン系共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから誘導される繰り返し単位と下記ビニル化合物(I)から誘導される繰り返し単位と下記ジエン類(II)から誘導される繰り返し単位とを含有する共重合体。

ビニル化合物(I)：構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基Rが飽和炭化水素基であり、置換基Rの立体パラメータEsが-1.64以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータB1が1.53以上であるビニル化合物。

ジエン類(II)：炭素原子数が7個以上であるジエン類

【請求項2】 ビニル化合物(I)の置換基Rが、3級アルキル基、4級アルキル基またはシクロアルキル基である請求項1記載の共重合体。

【請求項3】 ビニル化合物(I)がビニルシクロヘキサンである請求項1または2に記載の共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン系共重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

オレフィン系樹脂からなる成形体は、取り扱い易さ、安価、衛生性などの観点から、インストルメントパネル等の自動車部品、食品包装用トレイや食品包装用フィルム等の包装材、筆記具ケースやブックカバー等の雑貨などの分野で用いられている。近年、触媒技術の進展に伴い、従来は、オレフィンとの共重合が困難であるとされた嵩高い置換基を有するモノマーとオレフィンとの共重合が可能となった。例えば、ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドを用いた重合触媒により、エチレンとビニルシクロヘキサンとの共重合が可能となり

、該共重合により得られた共重合体を、種々の材料へ適用する検討が行われている（例えば、特許文献1参照。）。

【0003】

【特許文献1】

特開2000-128932号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の上記共重合体は、分子量の高さにおいて、十分満足のいくものではなかった。

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、嵩高い置換基を有するビニル化合物から誘導される繰り返し単位を含有するオレフィン系重合体であって、分子量の高い共重合体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから誘導される繰り返し単位と下記ビニル化合物（I）から誘導される繰り返し単位と下記ジエン類（II）から誘導される繰り返し単位とを含有する共重合体（以下、共重合体（A）と称する）にかかるものである。

ビニル化合物（I）：構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基Rが飽和炭化水素基であり、置換基Rの立体パラメータ E_s が-1.64以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータ B_1 が1.53以上であるビニル化合物。

ジエン類（II）：炭素原子数が7個以上であるジエン類

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のビニル化合物（I）は、構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基Rが飽和炭化水素基であり、置換基Rの立体パラメータ E_s が-1.64以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータ B_1 が1.53以上であるビニル化合物である。ここでいう立体パラメータ E_s および B_1 は、置換基の立体的嵩高さを表すパラメータ（ E_s は三次元的な広がりを、 B_1 は二次元的な広がりを表す）であ

り、文献 (C. Hansch and A. Leo: "Exploring QSAR Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology" Chapter 3 (ACS Professional Reference Book, Washington, DC (1995)) に記載されている方法で求める。Esの値が小さいほど三次元的な広がりが大きく、B1の値が大きいほど二次元的な広がりが大きいことを表す。

【0007】

ビニル化合物（I）の置換基Rの立体パラメータEsは-1.64以下であり、好ましくは-1.70以下であり、より好ましくは-1.75以下であり、ビニル化合物（I）の置換基Rの立体パラメータB1は1.53以上であり、好ましくは1.70以上であり、より好ましくは1.91以上である。該立体パラメータEsが大きすぎると、または、該立体パラメータB1が小さすぎると、得られる共重合体（A）は、透明性や耐熱性に劣り好ましくない。また、ビニル化合物（I）の入手容易性の観点から、ビニル化合物（I）の置換基Rの立体パラメータEsは、好ましくは-3.10以上であり、より好ましくは-2.80以上であり、特に好ましくは-2.35以上であり、最も好ましくは-2.10以上であり、ビニル化合物（I）の置換基Rの立体パラメータB1は、好ましくは2.90以下であり、より好ましくは2.70以下であり、特に好ましくは2.60以下である。

【0008】

ビニル化合物（I）の置換基Rは、透明性や耐熱性をより高める観点から、3級アルキル基、4級アルキル基またはシクロアルキル基であることが好ましい。

【0009】

ビニル化合物（I）の具体例としては、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロブタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロオクタン、ビニルノルボルナン、ビニルアダマンタン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘプテン、3-メチル-1-オクテン、3,3-ジメチル-1-ブ

テン、3, 3-ジメチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ヘキセン、3, 3-ジメチル-1-ヘプテン、3, 3-ジメチル-1-オクテン、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、3, 4-ジメチル-1-ヘキセン、3, 4-ジメチル-1-ヘプテン、3, 4-ジメチル-1-オクテン、3, 5-ジメチル-1-ヘキセン、3, 5-ジメチル-1-ヘプテン、3, 5-ジメチル-1-オクテン、3, 6-ジメチル-1-ヘプテン、3, 6-ジメチル-1-オクテン、3, 7-ジメチル-1-オクテン、3, 3, 4-トリメチル-1-ペンテン、3, 3, 4-トリメチル-1-ヘキセン、3, 3, 4-トリメチル-1-ヘプテン、3, 3, 4-トリメチル-1-オクテン、3, 4, 4-トリメチル-1-ヘキセン、3, 4, 4-トリメチル-1-オクタンなどがあげられ、これらは、2種以上用いてもよい。ビニル化合物(I)の中で、好ましくは、ビニルシクロ pentan、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロオクタン、ビニルノルボルナン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、3, 3-ジメチル-1-ペ nten、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、3, 5-ジメチル-1-ヘキセン、3, 3, 4-トリメチル-1-ペンテン、3, 4, 4-トリメチル-1-ペンテ nであり、より好ましくは、ビニルシクロ pentan、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、3, 3-ジメチル-1-ペンテンである。

【0010】

ビニル化合物（I）の立体パラメータを表1に例示する。

【表1】

化合物名	E s	B 1
3-メチル-1-ブテン	-1.71	1.90
3-メチル-1-ペンテン	-2.37	1.90
ビニルシクロヘキサン	-1.75	1.90
3-エチル-1-ペンテン	-1.81	1.91
3, 3-ジメチル-1-ブテン	-3.12	2.13
3, 3-ジメチル-1-ペンテン	-2.78	2.60
3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキセン	-3.40	2.60
3, 4-ジメチル-1-ペンテン	-3.09	1.90
3, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン	-3.05	1.90
3-エチル-4-メチル-1-ペンテン	-4.57	1.90
3-エチル-4-メチル-1-ペンテン	-4.35	1.90
3, 3, 4-トリメチル-1-ペンテン	-4.66	2.60

【0011】

参考のため、ビニル化合物（I）に該当しないいくつかのビニル化合物の立体パラメータを表2に示す。

【表2】

化合物名	E s	B 1
プロピレン	-1.24	1.52
1-ブテン	-1.31	1.52
1-オクテン	-1.54	1.52
ステレン	-1.01	1.71

【0012】

本発明の直鎖状 α -オレフィンとしては、炭素原子数3～20の直鎖状 α -オレフィンが好ましい。かかる直鎖状 α -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等が挙げられ、より好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンまたは1-オクテンであり、特に好ましくはプロピレンである。

【0013】

本発明のジエン類(II)は炭素原子数が7個以上のジエン類であり、分子内にエチレン性の炭素-炭素二重結合を2個以上有し、炭素原子数が7個以上の化合物であれば特に制限はなく、例えば、(o-, m-, p-)ジビニルベンゼン、(o-, m-, p-)ジビニルナフタレン、(o-, m-, p-)ジビニルビフェニル、(o-, m-, p-)ジアリルベンゼン、ジビニルトルエン等のビスアルケニル芳香族炭化水素；1, 3, 5-トリビニルベンゼン等のトリアルケニル芳香族炭化水素；2, 5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、1, 3-シクロオクタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、ビニルノルボルネン、ビニリデンノルボルネン、ビニルシクロヘキセン等の環状ジエン；1, 3, 5-トリビニルシクロヘキサン等の環状トリエン；1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、11-ドデカジエン等の直鎖状ジエン；2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、クロロブレン等の分岐ジエンを列挙することができる。

【0014】

本発明のジエン類(II)としては、共重合体(A)の加工性、強度、透明性、耐候性などの観点から炭素原子数が7個以上の化合物であり、好ましくは、エチレン性の炭素-炭素二重結合が3個以上の炭素原子で隔てられた構造を有する化合物である。また、重合活性の観点から、炭素原子数が15個以下の化合物であることが好ましい。

【0015】

ジエン類(II)として好ましくは、(o-, m-, p-)ジビニルベンゼン、2, 5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、ビニルノルボルネン、ビニリデンノルボルネン、ビニルシクロヘキセン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンが挙げられる。

【0016】

共重合体（A）は、エチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから誘導される繰り返し単位とビニル化合物（I）から誘導される繰り返し単位とジエン類（II）から誘導される繰り返し単位に加え、さらに1種またはそれ以上の付加重合性モノマーから誘導される繰り返し単位を含有していてもよい。該付加重合性モノマーとしては、例えば他のビニル化合物をあげることができ、他のビニル化合物の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸；メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステル；アクリロニトリルなどのビニルニトリル；酢酸ビニルなどのビニルエステルなどがあげられ、これらは2種以上用いてもよい。

【0017】

共重合体（A）のエチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから誘導される繰り返し単位の含有量は、透明性を高める観点から、共重合体（A）の全単量体単位量を100mol%として、好ましくは2~97mol%であり、より好ましくは4~89mol%であり、更に好ましくは6~84mol%であり、特に好ましくは9~74mol%であり、最も好ましくは14~49mol%である。

【0018】

共重合体（A）のビニル化合物（I）から誘導される繰り返し単位の含有量は、透明性を高める観点から、共重合体（A）の全単量体単位量を100mol%として、好ましくは2~97mol%であり、より好ましくは10~95mol%であり、更に好ましくは15~93mol%である。特に好ましくは25~90mol%であり、最も好ましくは50~85mol%である。

【0019】

共重合体（A）のジエン類（II）から誘導される繰り返し単位の含有量は、強度を高める観点から、共重合体（A）の全単量体単位量を100mol%として、好ましくは0.0001mol%以上であり、より好ましくは0.001mol%

1%以上であり、更に好ましくは0.01mo1%以上であり、特に好ましくは0.02mo1%以上である。また、加工性をより高める観点から、共重合体(A)の全単量体単位量を100mo1%として、好ましくは20mo1%以下であり、より好ましくは15mo1%以下であり、更に好ましくは10mo1%以下であり、特に好ましくは5mo1%以下である。

【0020】

かかるビニル化合物(I)から誘導される繰り返し単位やジエン類(II)から誘導される繰り返し単位の含有量は、 ^1H -NMRスペクトルや ^{13}C -NMRスペクトルを用いる定法により求められる。

【0021】

共重合体(A)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比で表される分子量分布(M_w/M_n)は、機械的強度、透明性の観点から、好ましくは1.5~7.0であり、より好ましくは1.5~5.0であり、更に好ましくは1.5~3.0である。

【0022】

共重合体(A)の重量平均分子量(M_w)は、機械的強度の観点から、好ましくは10,000以上であり、より好ましくは30,000以上であり、更に好ましくは50,000以上である。また、加工性の観点から、好ましくは1,000,000以下であり、より好ましくは500,000以下であり、更に好ましくは400,000以下である。

【0023】

共重合体(A)の極限粘度[η]の値は、機械的強度の観点から、好ましくは0.25d1/g以上であり、より好ましくは0.3d1/g以上であり、更に好ましくは0.35d1/g以上である。また、加工性の観点から、好ましくは10.0d1/g以下であり、より好ましくは6.0d1/g以下であり、更に好ましくは5.0d1/g以下である。

【0024】

共重合体(A)を製造する方法としては、例えば、イソプロピリデンビス(イソデニル)ジルコニウムジクロリドおよびメチルアルモキサンを接触させて得ら

れる触媒の存在下、エチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとビニル化合物（I）とジエン類（II）と必要に応じて他の付加重合性モノマーとを共重合する方法があげられる。その際、エチレンや直鎖状 α -オレフィン、ビニル化合物（I）、ジエン類（II）の投入量、重合温度や重合時間などの重合条件を適宜変更することで、共重合組成や分子量などの異なる共重合体を得ることができる。また、上記単量体を共重合した後、得られた共重合体を有機過酸化物などで熱処理する方法を用いてもよい。

【0025】

共重合体（A）は必要に応じて、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラーなどの公知の添加剤と組み合わせ用いることができる。

【0026】

共重合体（A）の成形加工方法としては特に制限はなく、円形ダイから溶融させた樹脂を押し出し、筒状に膨らませたフィルムを巻き取るインフレーション成形加工や、直線状ダイから溶融させた樹脂を押し出し、フィルムまたはシートを巻き取るTダイ成形加工、カレンダー成形加工、ブロー成形加工、シート成形加工、ラミネート成形加工、射出成形加工、発泡成形加工、異形押出成形加工などをあげることができる。

【0027】

共重合体（A）は、自動車部品や電気・電子部品などの工業材料、レンズ、プリズム、光ファイバー、記録媒体、液晶表示素子などの光学材料、食品包装用トレーや食品包装用フィルムなどの包装材料などに好適に用いられる。

【0028】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を説明する。

実施例中における物性測定は、下記の方法により行った。

【0029】

極限粘度 [η] は、ウベローデ型粘度計を用い、テトラリンを溶媒として135°Cで測定した。

【0030】

共重合体（A）の融解ピーク温度およびガラス転移点は、示差走査熱量測定装置（セイコー電子工業社製 SSC-5200）を用いて、以下の条件で測定した。

状態調整：20℃から200℃まで20℃/分で昇温後、200℃で10分間保持し、次に、200℃から-50℃まで20℃/分で降温後、-50℃で10分間保持した。

融解ピーク温度およびガラス転移点測定：状態調整後、直ちに-50℃から400℃まで20℃/分で昇温した。

【0031】

共重合体（A）のビニル化合物（I）から誘導される繰り返し単位の含有量および共重合体（A）のポリマー構造は、¹³C-NMR測定により求めた。

¹³C-NMR装置：BRUKER社製 DRX600

測定溶媒：オルトジクロロベンゼンとオルトジクロロベンゼン-d₄の4:1(容積比)混合液

測定温度：135℃

【0032】

[実施例1]

アルゴンで置換した300mlのガラスリアクター中に、室温にて脱水トルエン8ml、ビニルシクロヘキサン34ml、p-ジビニルベンゼン（新日鐵化学製）0.7gをトルエン2.5mlに溶解したものを仕込み、次にガラスリアクターを50℃に昇温し、エチレンをガラスリアクター中に0.1MPa仕込んだ。続いて、メチルアルモキサンのトルエン溶液〔東ソー・アクゾ（株）製MMA O、A1原子換算濃度6wt%〕2.9mlを仕込み、イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド1.1mgを脱水トルエン2.2mlに溶解したものをガラスリアクター中に投入することにより重合を開始した。反応液を30分攪拌した後、反応液をエタノール600ml中に投じ、沈殿した白色固体を口取した。該固体をエタノールで洗净後、減圧乾燥した結果、エチレン-ビニルシクロヘキサン-ジビニルベンゼン共重合体を7.5g得た。該共重合体の

[η] は 0.74 dl/g であった。

【0033】

[実施例2]

実施例1における、脱水トルエン 11ml を 12ml に、p-ジビニルベンゼン（新日鐵化学（株）製）0.7g をトルエン 2.5ml に溶解したものを 1, 9-デカジエン（東京化成（株）製）0.18ml に、イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド 1.1mg を脱水トルエン 2.2ml に溶解したものをイソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド 0.4mg を脱水トルエン 0.9ml に溶解したものに変えた以外は実施例1と同様に操作したところ、エチレン-ビニルシクロヘキサン-デカジエン共重合体を 3.2g 得た。該共重合体の [η] は 0.68 dl/g であった。

【0034】

[実施例3]

実施例2における、1, 9-デカジエン（東京化成（株）製）0.18ml を 0.27ml に変えた以外は実施例2と同様に操作したところ、エチレン-ビニルシクロヘキサン-デカジエン共重合体を 19.5g 得た。該共重合体はトルエンや p-ジクロロベンゼンに不溶であった。

【0035】

[比較例1]

実施例1における、脱水トルエン 8ml を 11ml に変え、p-ジビニルベンゼンを仕込まずにそれ以外は実施例1と同様に操作したところ、エチレン-ビニルシクロヘキサン共重合体を 12.6g 得た。該共重合体の [η] は 0.53 dl/g であり、ガラス転移点は 94°C であった。

【0036】

[実施例4]

アルゴンで置換した 400ml のオートクレーブ中に、室温にて脱水トルエン 101ml、ビニルシクロヘキサン 41ml、2, 5-ノルボルナジエン 14mg を脱水トルエン 3ml に溶解したものを仕込み、次にオートクレーブを 50°C に昇温し、エチレンをオートクレーブ中に 0.8 MPa 仕込んだ。続いて、メチ

ルアルモキサンのトルエン溶液〔東ソー・アクゾ（株）製MMA O、A 1 原子換算濃度6 wt %〕2. 8 m lを仕込み、イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド1. 1 m gを脱水トルエン2. 2 m lに溶解したものをオートクレーブ中に投入することにより重合を開始した。反応液を40分攪拌した後、反応液をエタノール600 m l中に投じ、沈殿した白色固体を口取した。該固体をエタノールで洗浄後、減圧乾燥した結果、エチレン-ビニルシクロヘキサン-ノルボルナジエン共重合体を31. 9 g得た。該共重合体の[η]は0. 61 d l/gであった。

【0037】

【比較例2】

実施例4における2, 5-ノルボルナジエンを仕込まずにそれ以外は実施例4と同様に操作したところ、エチレン-ビニルシクロヘキサン共重合体を27. 4 g得た。該共重合体の[η]は0. 54 d l/gであり、ガラス転移点は-11°Cであった。

【0038】

【発明の効果】

本発明により、嵩高い置換基を有するビニル化合物から誘導される繰り返し単位を含有するオレフィン系重合体であって、分子量の高い共重合体を提供することができた。本発明の共重合体は、透明性、制振性、接着性にも優れ、また、複屈折率が低いことから、自動車部品や電気・電子部品などの工業材料、レンズ、プリズム、光ファイバー、記録媒体などの光学材料、食品包装用トレイや食品包装用フィルムなどの包装材料などに好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 嵩高い置換基を有するビニル化合物から誘導される繰り返し単位を含有するオレフィン系重合体であって、分子量の高い共重合体を提供すること。

【解決手段】 エチレンおよび直鎖状 α -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンから誘導される繰り返し単位と下記ビニル化合物（I）から誘導される繰り返し単位と下記ジエン類（II）から誘導される繰り返し単位とを含有する共重合体。

ビニル化合物（I）：構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基Rが飽和炭化水素基であり、置換基Rの立体パラメータ E_s が-1.64以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータ B_1 が1.53以上であるビニル化合物。

ジエン類（II）：炭素原子数が7個以上であるジエン類

【選択図】 なし

特願2002-376684

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社